

*На правах рукописи*

**Макарова Людмила Геннадьевна**

УДК 541.124

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК**

Специальность 01.04.01. – Приборы и методы экспериментальной физики

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Ижевск – 2003

Работа выполнена в Удмуртском государственном университете.

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор **Шабанова Ирина Николаевна**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор **Домашевская Эвелина Павловна**

кандидат химических наук,  
доцент **Трубачев Алексей Владиславович**

**Ведущая организация:** Ижевский государственный технический  
университет

Защита состоится “26” декабря 2003 в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.275.03 при Удмуртском государственном университете по адресу: 426034, г.Ижевск, ул. Университетская, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УдГУ.

Автореферат разослан “25” ноября 2003 г.

**Ученый секретарь диссертационного совета**

кандидат физико-математических наук,  
доцент

Крылов П.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность.

В настоящее время углеродные материалы до сих пор являются основным объектом для изучения. Этому способствуют в большей степени их уникальные свойства. За последнее десятилетие, наряду с общеизвестными графитом и алмазом, большой интерес вызывает изучение совершенно новых углеродных форм: фуллеренов и нанотрубок.

Углеродные нанотрубки сочетают в себе свойства молекул и твердого тела и могут рассматриваться как промежуточное состояние вещества. Эта особенность привлекает к себе постоянное внимание исследователей, изучающих фундаментальные особенности поведения столь экзотического объекта в различных условиях. Углеродные нанотрубки проявляют ряд уникальных свойств. Одним из таких свойств является то, что нанотрубки с открытым концом проявляют капиллярный эффект и способны втягивать в себя расплавленные металлы и другие жидкие вещества. Реализация этого свойства нанотрубок открывает перспективу создания проводящих нитей диаметром порядка нанометра, которые могут стать основой электронных устройств нанометровых размеров. Соединение двух нанотрубок, имеющих различный угол ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки, а, следовательно, и различные электронные характеристики, может быть использовано в качестве основы электронных устройств следующего поколения. Указанные особенности, представляющие значительный научный интерес, могут быть положены в основу эффективного прикладного использования нанотрубок в различных областях науки и технологии.

Несмотря на огромное число теоретических и экспериментальных работ по изучению углеродных кластерных наносистем до сих пор нет единой картины, позволяющей объяснить структуру и свойства новых форм. Набор используемых экспериментальных методов для исследования химического строения углеродных кластерных наноструктур ограничен. В связи с этим приобретает особую актуальность развитие метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Метод РЭС позволяет исследовать электронную структуру, химическую связь, ближнее окружение атома с помощью уникальных магнитных электронных спектрометров. Выбор электронного магнитного спектрометра обусловлен рядом преимуществ по сравнению с электростатическими спектрометрами, заключающимися в постоянстве светосилы и разрешающей способности вне зависимости от энергии электронов, высокой контрастности спектров. Кроме того, метод РЭС является

неразрушающим методом исследования, что особенно важно при исследовании метастабильных систем (аморфных сплавов, неупорядоченных порошков).

В связи с изложенным цель работы состояла в следующем:

развитие метода РЭС для исследований химического строения металлоуглеродных кластерных наноматериалов.

В соответствие с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Развитие метода РЭС для получения рентгеноэлектронных спектров непроводящих металлоуглеродных кластерных систем:

- а) приготовление образцов;
- б) выбор способа устранения эффектов зарядки поверхности и подбор материала подложки;
- в) выбор режимов съемки спектров;
- г) развитие методики идентификации C1s- спектров для изучения химической связи и ближнего окружения атомов углерода исследуемых систем с использованием эталонных образцов: фуллерена C<sub>60</sub>, однослойных и многослойных нанотрубок, аморфного углерода, графита, алмаза и углеводорода;
- д) исследование спутниковой структуры эталонных спектров для определения типа sp-гибридизации валентных электронов атомов углерода металлоуглеродных кластерных наноструктур.

2. Применение метода РЭС для усовершенствования технологии получения металлоуглеродных нанотрубок методом низкоэнергетического синтеза;

3. Сравнительное исследование методом рентгеноэлектронной спектроскопии электронной структуры углеродных нанотрубок, полученных методом низкоэнергетического синтеза из ароматических углеводородов и методом электродугового синтеза;

4. Получение закономерностей образования химической связи атомов углерода в нанотрубках в зависимости от содержания комплексообразующих компонентов и металлических катализаторов на основе данных рентгеноэлектронной спектроскопии и сопоставление этих данных с квантово-химическими расчетами механизма образования нанотрубок.

5. Использование просвечивающей электронной микроскопии для контроля за образованием нанотрубок в исследуемых образцах.

6. Развитие метода РЭС для контроля получения углеродных нанотрубок.

Объектами исследований являлись:

1.металлоуглеродные кластерные системы, представляющие собой многослойные нанотрубки. Образцы получали методом низкоэнергетического синтеза из полициклических ароматических углеводородов (антрацена) или поливинилового спирта в присутствии металлических катализаторов. В качестве катализаторов использовались 3d- металлы (Mn, Co, Ni) в виде солей  $MeCl_2$  и ультрадисперсных частиц. Образцы были получены в Международном научно-образовательном центре химической физики и мезоскопии (г. Ижевск);

2.углеродные наноструктуры: фуллерен  $C_{60}$ , однослойные и многослойные нанотрубки, аморфный углерод, - полученные методом электродугового синтеза. Аттестация образцов была проведена методами рамановской спектроскопии и термогравиметрией. Образцы были предоставлены Институтом проблем химической физики (г. Черноголовка);

3.эталонные образцы: графит и алмаз.

### **Научная новизна.**

Впервые для исследований металлоуглеродных многослойных нанотрубок, получаемых методом низкоэнергетического синтеза, применен метод РЭС.

Для идентификации  $C1s$ - спектров и определения типа  $sp$ - гибридизации валентных электронов в исследуемых образцах была использована сателлитная структура спектров  $C1s$ .

В результате чего удалось установить новые научные результаты:

1) определяющую роль электронной структуры в получении нанотрубок: влияние заполнения d- оболочки металла на увеличение C-C связей относительно C-H и Me-C связей;

2) зависимость формирования структуры нанотрубок от состава исходных веществ: увеличение содержания катализатора 3d- металла в смеси приводит к относительному увеличению C-C связей.

### **Научная и практическая ценность.**

1.Расширена область применения метода РЭС для изучения металлоуглеродных наноматериалов

2.Полученные экспериментальные данные позволили усовершенствовать технологию низкоэнергетического синтеза металлоуглеродных наноструктур.

3.Результаты рентгеноэлектронных исследований нанокластерных систем указывают направление дальнейшего развития технологии получения нанотрубок (рост нанотрубок на фольгах, добавление их в коксы и др.).

4.Метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для контроля за процессом синтеза металлоуглеродных нанотрубок.

### Положения, выносимые на защиту.

1. Разработка метода РЭС с целью определения параметров спектров, ответственных за формирование структуры нанотрубок.

2. Зависимость образования С-С связей с  $sp^2$  и  $sp^3$  –гибридизацией валентных электронов атомов углерода, ответственных за получение нанотрубок, от заполнения 3d-оболочки металла - катализатора.

3. Использование метода РЭС в качестве контроля за процессом синтеза наноматериалов.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на 19 конференциях и 3 семинарах:

- XIII научная школа-семинар “Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь”, Воронеж, 2000
- Asia-Pacific Surface and Interface Analysis Conference, Beijing, China, 2000
- Всероссийский семинар «Наночастицы и нанохимия», Черноголовка, 2000
- I-st International Workshop on Nano-scale Spectroscopy and its applications to Semiconductor Research, Trieste, Italy, 2000
- International Symposium on the Science of Surfaces and Nanostructures, Singapore, 2000
- Международная конференция “Полимерные материалы пониженной горючести”, Волгоград, 2000
- 9<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA'2001, Avignon, France, 2001
- International symposium on metastable, mechanically alloyed and nanocrystalline materials ISMANAM'2001, Ann Arbor, Michigan, USA, 2001
- 5<sup>th</sup> Biennial International Workshop in Russia “Fullerenes and Atomic Clusters”, St. Petersburg, Russia, 2001;
- Пятая российская университетско - академическая научно – практическая конференция, Ижевск, 2001;
- Конференция молодых ученых ФТИ УрО РАН, Ижевск, 2001;
- The Thirteenth International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Trieste, Italy, 2001;
- 2-я международная Интернет - конференция по синтезу, исследованию и получению металлуглеродсодержащих тубуленов, Ижевск, 2001;
- Second International Symposium Physics and Chemistry of Carbon Materials Almaty, Kazakhstan, 2002;
- Вторая всероссийская конференция «Химия поверхности и нанотехнология», Санкт-Петербург – Хилово, 2002;
- Конференция молодых ученых ФТИ УрО РАН, Ижевск, 2002;
- Asia-Pacific Surface & Interface Analysis Conference, Tokyo, Japan, 2002;
- Школа-семинар молодых ученых ФТИ УрО РАН, Ижевск, 2003;

- 10<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA '03, Berlin, Germany, 2003;
- International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure ICES-9, Uppsala, Sweden, 2003;
- European Vacuum Congress, Berlin, Germany, 2003;
- Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-2003, Сочи, 2003.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 11 статей и 21 тезисов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из вводной части, четырех глав и заключения. Работа изложена на 129 страницах, содержит 41 рисунок, 5 таблиц, оглавление и список цитируемой литературы из 86 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** отмечается актуальность темы исследования, определена цель работы, сформулированы задачи, решаемые в диссертации. Выделены основные результаты, показана их научная новизна, научная и практическая ценность, приводятся основные положения, защищаемые в работе, излагается структура диссертации.

**Первая глава** содержит обзор отечественной и зарубежной литературы, посвященный описанию структур углеродных материалов, их классификации, а также приведены данные по исследованию атомной и электронной структуры форм углерода существующими на сегодняшний день экспериментальными и теоретическими методами. Рассматривается структура новых форм углерода: фуллерена и нанотрубки, а также их применение и способы получения.

На основании проведенного литературного обзора делается вывод о необходимости разработки нового энергосберегающего метода получения нанотрубок. В качестве такого метода в НОЦ УдНЦ УрО РАН разработан метод низкоэнергетического синтеза металлоуглеродных нанотрубок из ароматических углеводородов. Этот метод позволяет получать нанотрубки при сравнительно низких температурах, что оказывает благотворное влияние на окружающую среду, а также и на стоимость получаемых структур (стоимость углеродных нанотрубок снижается). Кроме того, получаемые трубки в процессе синтеза заполняются металлом и сразу могут быть использованы в электронике.

Из проведенного анализа работ по изучению электронной структуры сделан вывод об отсутствии систематических экспериментальных исследований электронной структуры нанотрубок. Кроме того, имеет место проблема, каким образом на начальном этапе

осуществлять контроль за процессом синтеза нанотрубок. Наиболее подходящим методом является метод рентгеноэлектронной спектроскопии. В заключение главы сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Во **второй главе** описываются основные принципы метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), его возможности, преимущества и недостатки. Обосновывается выбор метода РЭС для исследования металлоуглеродных наноматериалов.

Работа проводилась на уникальном в мировой практике, автоматизированном рентгеноэлектронном магнитном спектрометре. Приводится конструкция и принцип действия прибора, основные технические характеристики которого: аппаратное разрешение –  $10^{-4}$ , светосила – 0,085%.

Метод РЭС позволяет исследовать сверхтонкие поверхностные слои конденсированных систем в условиях, не требующих сверхвысокого вакуума, а также является неразрушающим методом исследований, что особенно важно при исследовании метастабильных систем (аморфных сплавов, неупорядоченных порошков). Кроме того, данный метод позволяет исследовать электронную структуру, химическую связь элементов и определять ближнее окружение атомов. Поэтому метод РЭС с использованием рентгеноэлектронного магнитного спектрометра является наиболее подходящим для решения поставленных задач.

**Третья глава** посвящена развитию метода РЭС для исследования металлоуглеродных нанотрубок, которое осуществлялось по двум направлениям: развитие методики проведения эксперимента; разработка нового метода калибровки спектров для идентификации C1s спектров.

Развитие методики проведения эксперимента заключалось в следующем:

- *приготовление образцов;*

В мировой практике, как правило, используются либо каталитические методики, требующие температур 500-700°C, либо плазменно-дуговые. Существующие способы получения углеродных нанотрубок не обеспечивают достаточным их количеством промышленность, вследствие их высокой себестоимости. В связи с этим возникла необходимость в разработке нового метода получения нанотрубок. В нашей работе проводились исследования металлоуглеродных наноструктур, полученных методом низкоэнергетического синтеза из ароматических углеводородов или поливинилового спирта при температурах не более 250°C в присутствии металлических катализаторов. Из ароматических соединений использовался антрацен. В качестве металлических катализаторов



использовались соли 3d- переходных металлов ( $\text{MeCl}_2$ ). Роль солей 3d- металлов сводится к отрыву атомов водорода от ароматического кольца с образованием связи H-Cl и тем самым освобождения атомов углерода. Т.е. основная идея способа заключается в применении минеральной среды, которая трансформирует графитоподобный углерод, образующийся в результате карбонизации органических соединений, приводя к образованию нанотрубок или металлических наночастиц, покрытых углеродной оболочкой. Проведены исследования с соединениями следующих металлов: никеля, кобальта, марганца.

Полученные продукты представляли собой тонкодисперсные порошки от темно-коричневого до черного цвета, нерастворимые в воде и органических растворителях, не реагирующие с растворами кислот и щелочей и накаливающиеся при нагревании. При окислении концентрированной кипящей азотной кислотой в течение 15 мин. потеря массы составляла не более 7% в зависимости от образца.

- *выбор способа устранения эффектов зарядки и материала подложки;*

Изучаемые образцы представляли собой непроводящие системы, на поверхности которых при воздействии рентгеновского луча возникает положительный заряд. Образцы представляли собой металлоуглеродные кластерные системы, и одной из основных исследуемых линий была 1s- линия углерода, поэтому существующие методы избавления от зарядки поверхности образца нам не подходили. В нашем случае, чтобы исключить влияние эффектов зарядки, устанавливалась алюминиевая фольга на пути прохождения рентгеновского излучения между анодом рентгеновской трубки и поверхностью образца. При облучении фольги рентгеновским излучением выбиваются дополнительные электроны, которые нейтрализуют поверхностный положительный заряд. Предлагаемый нами метод избавления от зарядки образца оказался эффективным, о чем можно было судить по положению и ширине полученных спектров.

Исследуемые образцы представляли собой мелкодисперсные порошки. В качестве подложки была выбрана медная подложка, так как медь является хорошим проводником и достаточно мягким материалом для нанесения на него образца. Исследуемый порошок втирался в рифленую медную подложку тонким слоем порядка 1мкм.

- *выбор оптимального режима съемки рентгеноэлектронных спектров;*

Для того чтобы получить узкие, хорошо разрешенные спектры C1s- линии, необходимо было подобрать оптимальный режим съемки спектров.

С одной стороны необходимо было повысить интенсивность спектров, т.е. увеличить режим и устранить эффект зарядки, а с другой стороны – избежать разогрева подложки и разрушения образца.

- *развитие методики идентификации C1s- спектров исследуемых образцов.*

Все рентгеноэлектронные исследования, результаты которых приведены ниже, выполнены с использованием характеристического излучения Al K $\alpha_{1,2}$  (1486,6 эВ). Исследовались основные электронные C1s и O1s спектры.

С целью изучения химической связи, sp- гибридизации валентных электронов и ближнего окружения атомов углерода необходимо было интерпретировать C1s спектр, т.е. разложить его на составляющие. Для этого исследовались эталоны – углеродные составляющие из которых могут образовывать C1s спектр: C-C (sp<sup>2</sup>) – графит, C-C (sp<sup>3</sup>) – фуллерен, C-H – углеводороды. На рис.1-3 приведены C1s спектры эталонов. Параметры спектров приведены в таблице 1.

У полимерных систем, имеющих ненасыщенные связи, ожидается наличие shake-up сателлитов. Они были детально исследованы только у углеводородных полимеров с ароматическими группами. Эти исследования показывают (рис.1.), что сателлиты обычно располагаются на 7 эВ выше по шкале энергии связи по отношению к основному пику C1s, имеют асимметричную форму и составляют до 10% от интенсивности основного пика. Такая структура однозначно соответствует двум переходам с возбуждением электрона, находящегося на одной из двух заполненных орбиталей на незаполненную орбиталь (т.е.  $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Следовательно, наличие этих сателлитов является указанием на присутствие ароматических групп в исследуемом материале.

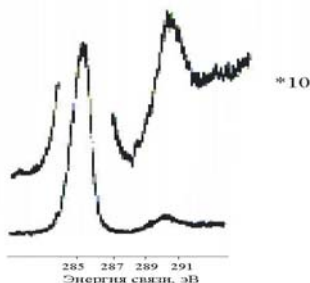


Рис.1. Shake-up сателлит, связанный с электронным  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом, в спектре C1s полистирола.

В спектре графита (рис.2.) сателлит находится на расстоянии 22 эВ от основного максимума, его относительная интенсивность 10%. Сателлит обусловлен плазмонными потерями, поскольку вероятность возникновения shake-up сателлитов в этой области мала, но увеличивается вероятность возникновения характеристических потерь.

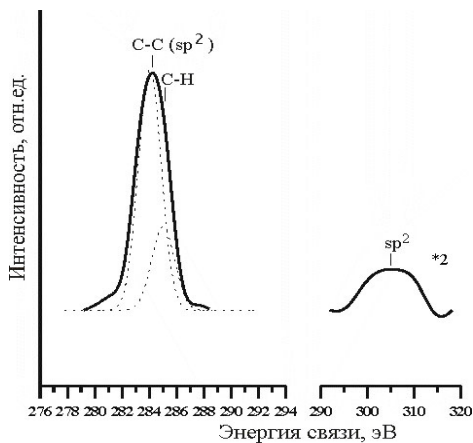


Рис.2. Рентгеноэлектронный C1s спектр графита.

При рентгеноэлектронном исследовании фуллеренов  $C_{60}$  (рис.3) наблюдается спутник с энергией связи 313 эВ, с относительной интенсивностью 15% от основного пика, этот спутник характерен для алмаза ( $sp^3$ - конфигурация валентных электронов атомов углерода). Во всех исследуемых образцах на поверхности присутствовали загрязнения от углеводородов и адсорбированного кислорода, т.к. образцы были взяты из воздуха. В таблице 1 приведены параметры C1s спектров эталонных образцов.

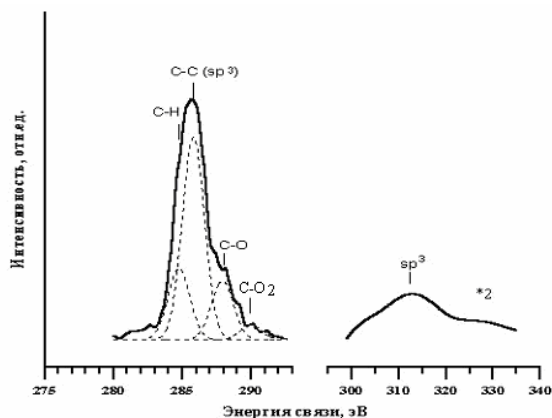


Рис.3. C1s спектр фуллерена  $C_{60}$ .

Таблица 1. Параметры C1s спектров эталонных образцов

	Положение спутника, эВ	Положение C1s пика, эВ	ПШПВ, эВ	$I_{sat}/I_0$ , $\Delta=10\%$
--	---------------------------	---------------------------	-------------	----------------------------------

C-H	292,0±1,0	285,0±0,1	2,0±0,1	0,10
C-C (sp <sup>2</sup> )	306,0±1,0	284,3±0,1	1,8±0,1	0,10
C-C (sp <sup>3</sup> )	313,0±1,0	286,1±0,1	1,8±0,1	0,15

Так как общепринятый способ калибровки по C1s- спектрам углеводородов (285,0 эВ) в нашем случае не применим, то стояла задача развить новый способ калибровки спектров. Как видно из рис.1-3 и таблицы 1 во всех спектрах C1s наблюдается сателлитная структура, связанная с различными эффектами (shake-up- процессом, характеристическими потерями – плазмонами), которая позволяет создать новый способ калибровки и определять не только энергетическое положение составляющих, но и их интенсивность. Ширина спектров определяется из эталонных спектров.

Разложение спектров на составляющие проводилось программой, основанной на методе наименьших квадратов. В программу для разложения закладываем энергетическое положение, ширину составляющих спектра и их интенсивности. Разложение осуществлялось функцией Гаусса с максимальным приближением огибающей к экспериментальной кривой. Точность в определении положения пиков составляет 0,1 эВ. Вычитание интенсивности фона проводилось по стандартной методике, предложенной Д.А. Ширли [1]. Ошибка в определении контрастности электронных спектров при этом составила не более 5%.

Дальнейшей задачей работы являлась разработка новой технологии получения нанотрубок. Поэтому после нахождения способа разложения C1s спектра на составляющие, определяющие химическую связь, гибридизацию s-p валентных электронов, ближнее окружение атомов углерода, необходимо было изучить C1s спектры наночастиц с известной структурой: однослойные и многослойные нанотрубки, аморфный углерод, для идентификации любой исследуемой структуры. На рис.4-5 приведены спектры эталонных образцов с известной структурой.

В C1s- спектре однослойных нанотрубок, приведенном на рис.4 на фоне плавно поднимающегося спектра в высокоэнергетической области наблюдаются два сателлита, характерные для C-C связи с sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>- гибридизацией валентных электронов атомов углерода. Следовательно, в C1s- спектре однослойных нанотрубок присутствуют обе эти составляющие с энергиями связи 284,3 и 286,1 эВ, с интенсивностью 1:0,1 и 1:0,15

относительно их спутников и шириной 1,8 эВ. Отношение C-C связей с  $sp^3$  конфигурацией валентных электронов в 2 раза меньше, чем с  $sp^2$ . Из этого следует, что однослойные нанотрубки образуются в результате сворачивания графеновой плоскости.

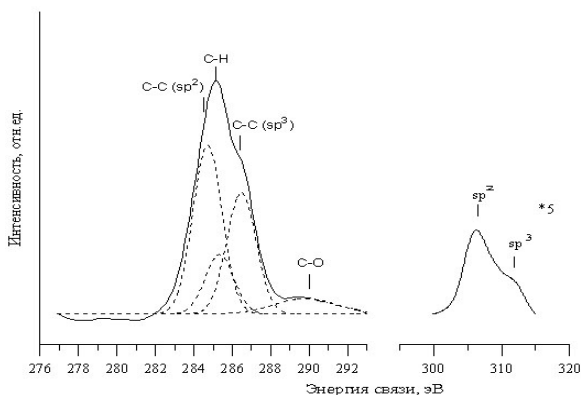


Рис.4. C1s спектр углеродных однослойных нанотрубок.

Похожая ситуация наблюдается в C1s- спектре многослойных нанотрубок (рис.5). В области 306 и 313 эВ находятся два спутника, характерные для C1s спектра графита и алмаза с относительной интенсивностью 10% и 15%. Следовательно, в спектре две составляющие соответствуют C-C связям различной конфигурации валентных электронов атомов углерода ( $sp^2$  и  $sp^3$ ). C-C составляющая с  $sp^3$  гибридизацией валентных электронов в спектре увеличилась.

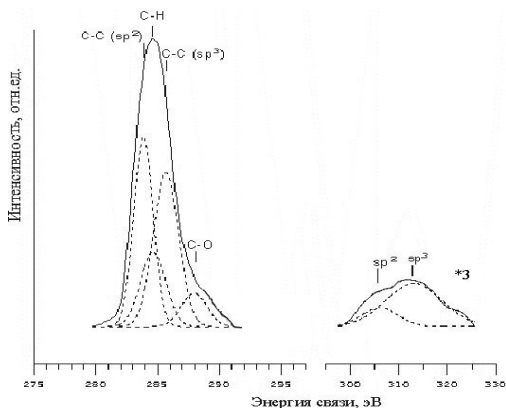


Рис.5. C1s спектр углеродных многослойных нанотрубок.

В спектре аморфного углерода в области 313 эВ находится спутник, характерный для  $sp^3$  гибридизацией валентных электронов, с относительной интенсивностью 15%. Следовательно, в C1s спектре присутствует составляющая, характерная для C-C связи с  $sp^3$  гибридизацией валентных электронов, на

расстоянии 27 эВ от спутника. Таким образом, образуются отдельные углеродные включения, подобные шаровидной форме графита.

В таблице 2 приведены значения по сдвигам спутников от основного пика, а также отношения интенсивностей спутника к основному пику.

**Таблица 2. Расстояние от основной линии C1s до спутника ( $\Delta E$ ) и отношение интенсивности спутника к C1s спектру.**

	$\Delta E$ , эВ	$I_s / I_0$ , $\Delta=10\%$
Аморфный углерод	27±1	0,15
Однослойные нанотрубки	22±1	0,10
	27±1	0,15
Многослойные нанотрубки	22±1	0,10
	27±1	0,15

Таким образом, развитие нового способа калибровки спектров и исследование эталонных образцов позволяет осуществлять разложение C1s спектра на составляющие, определяющие химическую связь, гибридизацию s-p валентных электронов, ближнее окружение атомов углерода. Изучение же эталонов наночастиц с известной структурой дает возможность идентифицировать любую исследуемую структуру по форме C1s спектров, что необходимо для разработки новой технологии получения нанотрубок.

В четвертой главе разработанная методика идентификации C1s спектров была использована для усовершенствования технологии изготовления металлоуглеродных нанотрубок, полученных методом низкотемпературного синтеза.

Изучение формирования металлоуглеродных наноструктур и влияния типа и концентрации комплексообразующего элемента и металлического катализатора на выход углеродных нанотрубок показало:

1. Применение в качестве катализаторов солей переходных металлов, например  $AlCl_3$ , приводит к росту C-C составляющей ( $sp^2$ -гибридизация) в C1s спектре исследуемых образцов относительно C-H. Для большего выхода C-C связей необходимо соотношение антрацен/ $AlCl_3$  = 1:10.

2. Применение в качестве катализаторов солей переходных 3d-металлов приводит к образованию C-C связей с  $sp^2$  и  $sp^3$ -гибридизацией, соотношение которых зависит от заполнения d-оболочки металла.

3. Число С-С связей зависит от заполнения d- оболочки металла – катализатора (рис.6-8). С увеличением заполнения d- оболочки при переходе от Mn к Co и Ni относительное число С-С связей увеличивается.

4. Число С-С связей зависит от содержания в смеси металлического катализатора. Показано, что число С-С связей относительно С-Н растет с увеличением содержания соли металла – катализатора (рис.6-8).

На рис.6 представлены C1s спектры металлоуглеродных наноструктур, полученных из смеси антрацена и  $MnCl_2$ . С увеличением содержания металла – катализатора в смеси наблюдается рост С-С связей с  $sp^3$ -гибридизацией валентных электронов, а число С-Н связей уменьшается, однако их относительное содержание остается достаточно большим. Даже при содержании соли 3 моля относительное содержание С-Н связей остается равным ~36%.

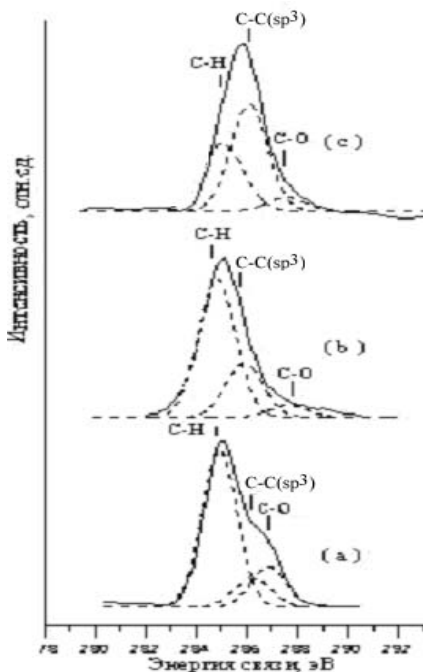


Рис.6. C1s спектры металлоуглеродных наноструктур, полученных из смеси антрацена и хлорида марганца, с разным содержанием  $MnCl_2$ : а) 1:1; б) 1:2; в) 1:3 – в мольном отношении.

Замена катализатора на хлорид никеля (рис.7) приводит к появлению С-С связей не только с  $sp^3$ , но и с  $sp^2$  гибридизацией. Это приближается к случаю углеродных нанотрубок. Содержание С-Н связей невелико.

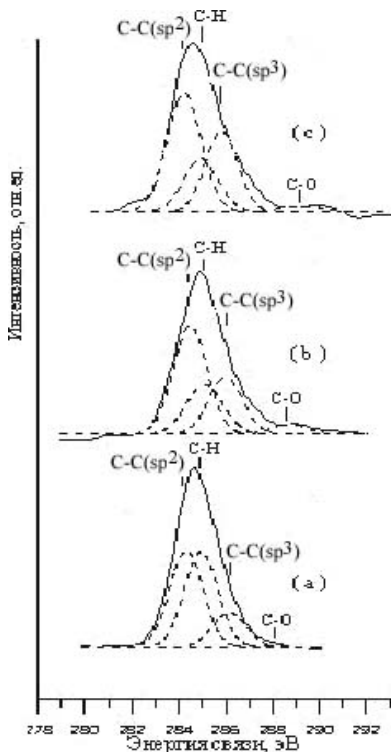
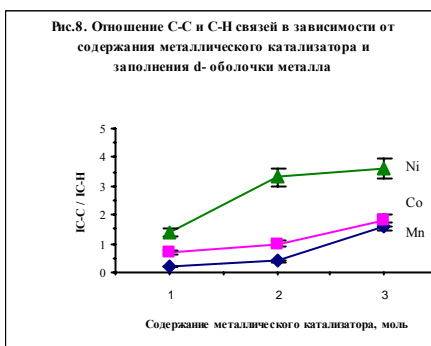


Рис.7. C1s спектры металлоуглеродных наноструктур, полученных из смеси антрацена и хлорида никеля, с разным содержанием  $\text{NiCl}_2$ : а) 1:1; б) 1:2; в) 1:3 – в мольном отношении.

Полученные зависимости представлены на рис.8. Из рисунка видно, что рост нанотрубок лучше всего осуществляется с использованием в качестве катализатора хлорида никеля. Даже при содержании 2 молей  $\text{NiCl}_2$  в смеси наблюдается резкий скачок отношения С-С к С-Н связям, что говорит об образовании большого количества нанотрубок.

Анализ полученных результатов показал зависимость относительного содержания С-С связей и типа гибридизации валентных электронов на атомах углерода от заполнения d-оболочки металла – катализатора. Так как Mn имеет пространственно протяженную d-волновую функцию и поэтому сильное перекрытие d-р волновых функций Mn и металлоида (C, Cl), то 1) из-за сильной связи атомов Mn и Cl остается значительное





количество углеводородов, 2) образуются углеродные скопления вокруг атомов Mn с  $sp^3$  конфигурацией валентных электронов, наподобие аморфного углерода. Это связано с образованием сильной связи атомов Mn с атомами углерода. В результате чего тормозится процесс графитизации и образуются компактные включения углерода с  $sp^3$  гибридизацией электронов. При замене марганца никелем с d- оболочкой близкой к заполнению, с сильно локализованной d- волновой функцией в окрестности своего атома образуются более слабые связи атомов Ni с металлоидом (C, Cl). Поэтому разложение углеводородов проходит легче, чем в случае с Mn. Слабые связи Ni и углерода не позволяют образовывать множественные углеродные скопления вокруг атомов Ni, и поэтому наряду с  $sp^3$  гибридизацией формируется  $sp^2$  –гибридизация и образуется графеновая сетка. Соотношение C-C с  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизацией валентных электронов 2:1. Это соотношение совпадает с полученными данными для эталонных однослойных нанотрубок.

Для кобальта имеет место промежуточная ситуация: остается незначительная часть углеводородов, образуются C-C связи с  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизацией валентных электронов в соотношении меньше, чем для Ni.

Квантово-химические расчеты, приведенные в работе [2], дают следующий ряд металлов по уменьшению прочности связи металл – ароматическое кольцо: Mn-Co-Ni. В этом же ряду согласно расчетам облегчается и отрыв водорода от кольца. Эти расчеты показали, что вероятность образования нанотрубок, получаемых методом низкоэнергетического синтеза, растет в ряду Mn-Co-Ni, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами рентгеноэлектронной спектроскопии. Таким образом, исходя из данных по изучению рентгеноэлектронных спектров C1s, сделаны выводы:

1. Увеличение содержания соли 3d- металлов в смеси приводит к увеличению C-C связей, ответственных за образование нанотрубок.
2. Увеличение количества металлоуглеродных наноструктур напрямую зависит от степени заполнения электронной 3d-оболочки металлов. При одном и том же составе смеси наблюдается рост C-C связей в ряду Mn-Co-Ni.
3. Сравнение результатов по рентгеноэлектронной спектроскопии с квантово-химическими расчетами показало хорошее согласие.

Проведено сравнение полученных результатов с данными электронной микроскопии [2]. Изучение микроструктуры образцов проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160кВ (микроструктуры приведены на рис.9).

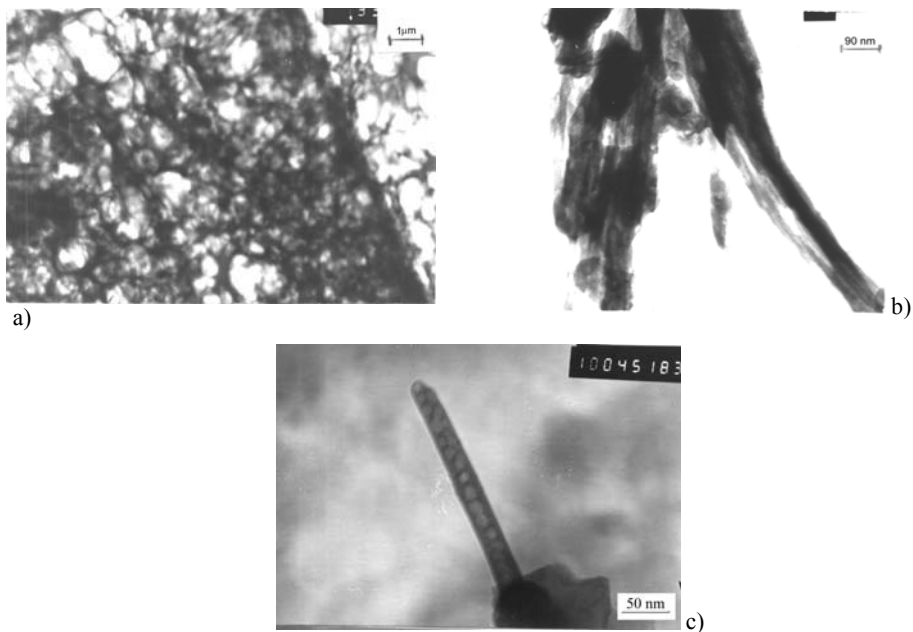


Рис.9. Микроструктуры металлоуглеродных систем, полученных из смеси антрацена и хлорида металла:  $\text{MnCl}_2$  (a);  $\text{CoCl}_2$  (b);  $\text{NiCl}_2$  (c).

По результатам электронной микроскопии выявлено, что микроструктура образцов, полученных из смеси антрацена и хлорида марганца, представляет собой скрученные в рулон перфорированные пленки, которые стыкуются друг с другом боковыми поверхностями (рис.9а). Для улучшения интерпретации структуры край образца был термически разрушен под действием электронного пучка. В результате хорошо выявилось пространственное поперечное сечение образца, слоистое расположение пленок в нем, а также ячеистое строение самих пленок. Размер перфорации на пленках от 0,5 до 2,5 мкм.

Для образцов, полученных из смеси антрацена и хлорида кобальта (рис.9b), наблюдались крупные образования, которые при малом увеличении подобны дендритам, дифракция от них характерна для аморфного состояния. Можно предположить, что такие протяженные «дендриты» образованы из аморфного углерода.

На рис.9с приведена микроструктура образца, полученного из смеси антрацена и хлорида никеля. Наблюдался рост нанокристаллической структуры, которая формируется на дендритах. Образование тубуленов начинается на аморфном углероде. Наночастицы металла, вкрапленные в аморфный углерод, являются основой для роста тубуленов. На частицах

металла происходит рост разветвленных структур, так называемых «дендритов», а затем растут тубулены.

Полученные данные по механизму образования металлоуглеродных наноструктур совпадают с результатами по рентгеноэлектронной спектроскопии. Результаты нашей работы также как и данные по электронной микроскопии представляют разные стадии образования тубуленов. Так, например, в случае хлорида марганца образуются только структуры аморфного углерода, представляющие собой основу для дальнейшего процесса роста тубуленов. Вторая стадия образования тубуленов демонстрируется в случае хлорида кобальта. На частицах металла образуются дендритоподобные структуры. Образование и рост нанотрубок идет в случае хлорида никеля на дендритоподобной структуре. Следовательно, метод РЭС можно использовать для контроля за процессом синтеза наноматериалов.

Полученные закономерности могут способствовать развитию новых направлений в синтезе тубуленов с уникальными свойствами.

Однако в случае антрацена выход нанотрубок был недостаточно велик (~70%), поэтому исследования велись и в других направлениях. Таким направлением стала замена антрацена поливиниловым спиртом. В поливиниловом спирте уже имеются углеродные цепочки, которые могут послужить основой для процесса образования металлоуглеродных нанотрубок. При исследовании образцов методом рентгеноэлектронной спектроскопии отмечены следующие особенности:

- 1) Закономерности образования С-С связей аналогичны для случая когда использовался антрацен.
- 2) Отличительной чертой является увеличение составляющей связи Me-C в C1s спектрах по сравнению с использованием антрацена. В этом случае образуются металлические нанотрубки в углеродной оболочке (рис.10).

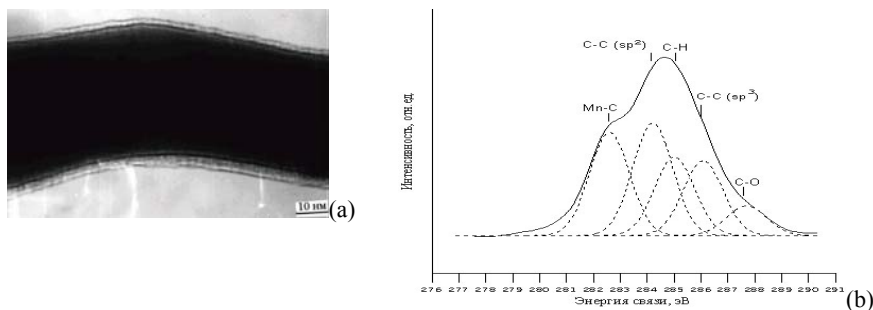


Рис.10. Микрофотография (а) и рентгеноэлектронный C1s спектр (b) наноструктур, полученных из поливинилового спирта и хлорида марганца.

Таким образом, установлено, что по содержанию в рентгеноэлектронном спектре C-C и Me-C связей удастся осуществлять контроль за процессом синтеза металлоуглеродных нанотрубок. Увеличение содержания C-C связей с определенной  $sp$  гибридизацией валентных электронов в C1s спектре коррелирует, согласно данным электронной микроскопии, с ростом металлоуглеродных тубуленов.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

1. Расширена область применения метода РЭС для исследований металлоуглеродных кластерных наноматериалов. При этом были установлены:

- способ устранения эффектов зарядки поверхности и материал подложки;
- оптимальные режимы съемки спектров;
- методика идентификации C1s- спектров исследуемых образцов с использованием

C1s спектров и спутниковой структуры эталонных образцов с C-C  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизацией – графит, фуллерен, и углеводороды, и образцов с известной структурой (однослойные и многослойные нанотрубки, аморфный углерод);

- Способ калибровки рентгеноэлектронных спектров по спутниковой структуре C1s спектров;

- Возможность использования спутниковой структуры спектров C1s для определения типа  $sp$ - гибридизации валентных электронов атомов углерода металлоуглеродных кластерных наноструктур.

2. Разработанная методика идентификации C1s спектров была использована для усовершенствования технологии изготовления металлоуглеродных нанотрубок, полученных методом низкоэнергетического синтеза.

3. Обнаружена зависимость формирования металлоуглеродных нанотрубок от заполнения электронной 3d-оболочки атомов металлов - катализаторов. При одном и том же составе смеси наблюдается рост С-С связей в ряду Cr-Mn-Co-Ni-Cu, что связано с уменьшением прочности связи металл – ароматическое кольцо.
4. Получена зависимость формирования структуры нанотрубок от состава исходных веществ: увеличение содержания соли 3d- металла в смеси приводит к увеличению С-С связей относительно С-Н и С-О связей.
5. Основываясь на результатах рентгеноэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии установлено, что относительное содержание С-С и Me-C связей, тип гибридизации валентных s, p электронов атомов углерода позволяет осуществлять контроль за формированием и ростом тубуленов. Увеличение содержания этих связей в спектре коррелирует, согласно данным электронной микроскопии, с ростом металлоуглеродных тубуленов.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Кодолов В.И., Николаева О.А., Кузнецов А.П., Шаяхметова Э.Ш., Макарова Л.Г., Волков А.Ю., Волкова Е.Г. Получение углеродметаллсодержащих тубуленов из полимеров, содержащих функциональные группы, в активных средах. // Химическая физика и мезоскопия, 2000, т.2, №2, с.162-170.
2. Kodolov V.I., Kuznetsov A.P., Nikolaeva O.A., Shayakhmetova E.Sh., Makarova L.G., Shabanova I.N., Khokhriakov N.V. and E.G.Volkova. Investigation of metal-carbon tubulenes by X-ray photoelectron spectroscopy and electron microscopy. //Surface and Interface Analysis, 2001, V.32, p.10-14.
3. Кодолов В.И., Шабанова И.Н., Макарова Л.Г., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П., Николаева О.А., Керене Я., Яковлев Г.И. Исследование структуры продуктов стимулированной карбонизации ароматических углеводородов. //Журнал структурной химии, 2001, т.42, №2, с.260-264.
4. Kodolov V.I., Kuznetsov A.P., Didik A.A., Makarova L.G., Shabanova I.N., A.Yu. Volkov, E.G. Volkova. Formation of carbon nanotubes and nanoparticles in the process of stimulated carbonization of aromatic hydrocarbons. // Химическая физика и мезоскопия, 2001, т.3, №1, с.7-12.
5. Kodolov V.I., Nikolaeva O.A., Makarova L.G., A.Yu. Volkov, E.G. Volkova. Possibilities carbon-metalcontaining tubulenes obtaining from polymers containing functional groups in melts and solutions of lamellar mineral active media. // Химическая физика и мезоскопия, 2001, т.3, №1, с.13-19.
6. Kodolov V.I., Shayakhmetova E.Sh., Didik A.A., Makarova L.G., A.Yu. Volkov, E.G. Volkova. Low-temperature formation method of tubules on aluminium foils. // Химическая физика и мезоскопия, 2001, т.3, №1, с.24-29.
7. Makarova L.G., Shabanova I.N., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P., Szargan R., Hallmeier. X-ray photoelectron investigation of carbon cluster systems obtained by low-energetic synthesis. // Химическая физика и мезоскопия, 2001, т.3, №1, с.30-36.
8. Shuklin S.G., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P., Bystrov S.G., Makarova L.G., Demicheva O.V., Rudakova T.A. Investigation of epoxy intumescent composites modified by metalcontaining tubules. // Химическая физика и мезоскопия, 2001, т.3, №1, с.37-45.
9. Шабанова И.Н., Макарова Л.Г., Кодолов В.И., Кузнецов А.П. Контроль за образованием металл-углеродных тубуленов методом РЭС. // Химическая физика и мезоскопия, 2002, т.4, №1, с.66-75.
10. Shabanova I.N., Makarova L.G., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P. X-ray photoelectron spectroscopy as a method to control the formation of metal-carbon tubules. // Surface and Interface Analysis, 2002, V.34, p.80-83.
11. Николаева О.А., Кодолов В.И., Макарова Л.Г. и др. Синтез и исследование углеродметаллсодержащих наноструктур, полученных из функциональных полимеров. // ФТТ, 2002, т.44, вып.3, с.502-503.
12. Макарова Л.Г., Шабанова И.Н., Кузнецов А.П., Николаева О.А., Кодолов В.И. Рентгеноэлектронные исследования металл-углеродных тубуленов //Тезисы докладов ХУИИ

- научной школы-семинара “Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь”, Воронеж, 2000, с.43
13. Kodolov V.I., Shabanova I.N., Szargan R., Kuznetsov A.P., Nikolaeva O.A., Makarova L.G., Khokhryakov N.V., Volkova E.G., Ferrer S.M., Shajakhmetova E.Sh. Problems of metal-carbon-containing tubes creation: investigation by X-ray photoelectron spectroscopy //Abstract Book APSIAC, Beijing, China, 2000, P1-4.
  14. Kodolov V.I., Kuznetsov A.P., Nikolaeva O.A., Shajakhmetova E.Sh., Makarova L.G., Shabanova I.N. Investigation of metalcarbon tubulenes by X-ray photoelectron spectroscopy and electron microscopy //Abstract Book AOFA 11, Leipzig, 2000, p.86.
  15. Кузнецов А.П., Макарова Л.Г., Кодолов В.И. Синтез углеродных наночастиц в реакциях стимулированной карбонизации ароматических углеводородов //Тезисы докладов всероссийского семинара «Наночастицы и нанохимия», Черноголовка, 2000, с.34
  16. Шуклин С.Г., Кодолов В.И., Кузнецов А.П., Быстров С.Г., Макарова Л.Г., Демичева О.В., Рудакова Т.А. Исследование модифицированных эпоксидных вспучивающихся композиций. //Материалы IV Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести», Волгоград, 2000, с.143-152.
  17. Shabanova I.N., Makarova L.G., Kuznetsov A.P., Kodolov V.I. X-ray photoelectron spectroscopy as the method of controlling for the obtained of metal-carbon tubulenes. // Abstract Book ECASIA'2001, Avignon, France, 2001, p.381
  18. Makarova L.G., Shabanova I.N., Kuznetsov A.P., Kodolov V.I. X-ray photoelectron investigation of carbon cluster systems obtained by low-energetic systems. // Book of Abstracts ISMANAM'2001, Ann Arbor, Michigan, 2001, p.80
  19. Makarova L.G., Shabanova I.N., Kuznetsov A.P., Nikolaeva O.A., Kodolov V.I. The influence study of the initial substances concentration on fullerenes forming by XPS method. // Book of Abstracts IWFAC'01, St. Petersburg, 2001, p.115
  20. Nikolaeva O.A., Kodolov V.I., Makarova L.G., Volkov A.Yu., Volkova E.G. Synthesis and investigation of carbon-metal containing tubulenes obtained from functional polymers. // Book of Abstracts IWFAC'01, St. Petersburg, 2001, p.117
  21. Шахметова Э.Ш., Дидик А.А., Кодолов В.И., Макарова Л.Г., Волков А.Ю., Волкова Е.Г. Низкотемпературное получение углеродметаллсодержащих тубуленов на алюминиевых подложках. // Тезисы Пятой российской университетско - академической научно – практической конференции, г.Ижевск, 2001, с.51
  22. Николаева О.А., Кодолов В.И., Макарова Л.Г. Синтез и исследование углеродметаллсодержащих наноструктур, полученных из функциональных полимеров. // Тезисы Пятой российской университетско - академической научно – практической конференции, г.Ижевск, 2001, с.52
  23. Шабанова И.Н., Макарова Л.Г., Кузнецов А.П., Кодолов В.И. Применение метода рентгеноэлектронной спектроскопии к изучению структуры металлоуглеродных тубуленов. // Сб.

- тезисов докладов Конференции молодых ученых Физико-технического института УрО РАН, Ижевск, 2001, с.33
24. Makarova L. G., Shabanova I.N., Kuznetsov A.P., Kodolov V.I. X-ray photoelectron studies of  $sp^2$  and  $sp^3$  configurations of valence electron of carbon-metal containing tubules. // Abstract Book of Second International Symposium Physics and Chemistry of carbon Materials, Almaty, Kazakhstan, 2002, p.301
  25. Kodolov V.I., Khokhriakov N.V., Kuznetsov A.P., Didik A.A., Shaiakhmetova E.Sh., Makarova L. G., Volkova E.G., Volkov A.Yu., Volkov V.L. Methods of low-temperature synthesis and investigation of carbon metal containing nanostructures. // Abstract Book of Second International Symposium Physics and Chemistry of carbon Materials, Almaty, Kazakhstan, 2002, p. 298-301
  26. Кодолов В.И., Макарова Л.Г., Шабанова И.Н., Хальмайер К.Х., Волкова Е.Г., Волков А.Ю., Рентгеноэлектронное и электронно-микроскопическое исследование углерод металл содержащих тубуленов, полученных в гель-матрицах. // Материалы конференции «Химия поверхности и нанотехнология», С-Петербург, 2002, с.164
  27. Макарова Л.Г., Шабанова И.Н. Исследование углеродных наноматериалов. // Сб.тезисов докладов Конференции молодых ученых, г.Ижевск, ФТИ УрО РАН, 2002, с.24
  28. Makarova L.G., Shabanova I.N., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P. X-ray photoelectron spectroscopy as a method to control the received metal-carbon nanostructures. // Book of Abstracts ICES'03, Uppsala, Sweden, 2003, p.91
  29. Makarova L.G., Shabanova I.N., Terebova N.S. X-ray photoelectron study of the metal-carbon tubular systems obtained by two various methods. // Book of Abstracts Vacuum'03, Berlin, Germany, 2003, p.241
  30. Макарова Л.Г., Шабанова И.Н., Кузнецов А.П., Теребова Н.С. Рентгеноэлектронное исследование металлоуглеродных наноструктур, полученных методом низкоэнергетического синтеза. // Сб.докладов ОДРО-03, Сочи, Россия, 2003, с.200
  31. Макарова Л.Г., Шабанова И.Н., Кузнецов А.П. Рентгеноэлектронное исследование металлоуглеродных наноструктур, полученных методом низкоэнергетического синтеза. // Сб. тезисов докладов школы – семинара молодых ученых ФТИ УрО РАН, Ижевск, 2003, с.26.
  32. Shabanova I.N., Kodolov V.I., Makarova L.G., Terebova N.S. The study of the processes of the formation of the carbon metal-containing nanostructures. // Book of Abstracts ECASIA'03, Berlin, Germany, 2003, p.67.

### **Цитированная литература**

1. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. // под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987, 600с.
2. Кодолов В.И., Шабанова И.Н., Макарова Л.Г. и др. Исследование структуры продуктов стимулированной карбонизации ароматических углеводородов. // Журнал структурной химии, 2001, т.42, №2, с.260-264.